

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

#2
8-29-00
Linda
P.

In re application of :
Kazuo HATA et al. :
Serial No. NEW : Attn: Application Branch
Filed June 20, 2000 : Attorney Docket No. 2000-0776A
CERAMIC SHEET AND PROCESS FOR
PRODUCING THE SAME

1c829 U.S. PTO
09/597763
06/20/00

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the dates of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 11-178897, filed June 24, 1999, Japanese Patent Application No. 11-274254, filed September 28, 1999, and Japanese Patent Application No. 11-348072, filed December 7, 1999, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of said Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Kazuo HATA et al.

By Warren M. Cheek, Jr.
Warren M. Cheek, Jr.
Registration No. 33,367
Attorney for Applicants

WMC/dlk
Washington, D.C. 20006
Telephone (202) 721-8200
June 20, 2000

P690 US
Hata et al.
2000-0776A

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 6月24日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第178897号

出 願 人

Applicant (s):

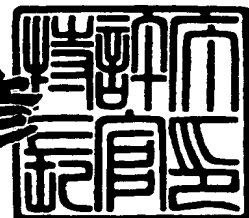
株式会社日本触媒

15829 U.S. PRO
09/597763
06/20/00

2000年 4月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3025284

【書類名】 特許願

【整理番号】 25250

【提出日】 平成11年 6月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/64

【発明の名称】 セラミックシート及びその製法

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社
社日本触媒内

 【氏名】 秦 和男

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 相川 規一

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 ▲高▼▲崎▼ 恵次郎

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 下村 雅俊

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 西川 耕史

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックシート及びその製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 レーザー光学式三次元形状測定装置を使用し、シート面にレーザー光を照射してその反射光を三次元解析することにより求められるシート周縁部のバリ高さが $\pm 100 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするセラミックシート。

【請求項 2】 平板状固体電解質型燃料電池に使用されるものである請求項 1 に記載のセラミックシート。

【請求項 3】 セラミックシートを製造する方法において、セラミックグリーンシートを、該シート面に対して略垂直方向に打抜く打抜工程と、打抜かれたシートを焼成する焼成工程を含み、上記打抜工程では、刃先角度(θ)、製品となるシート側の面と刃先を通る中心線(X)との角度(θ_1)、および残部シート側の面と刃先を通る中心線(X)との角度(θ_2)の関係が、

$$20^\circ \leq \theta = \theta_1 + \theta_2 \leq 70^\circ \text{ で、且つ } \theta_1 \leq \theta_2$$

を満たす打抜き刃を使用し、打抜き面を弾性高分子材で付勢した状態で打抜き刃の進退を行なうことを特徴とするセラミックシートの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はセラミックシートとその製法に関し、特に、固体電解質膜の如き平板状固体電解質型燃料電池の素材として使用したときにクラックや割れなどを生じ難く、表面平滑性が良好で品質安定性に優れたセラミックシートとその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

平板状固体電解質型燃料電池の構造は、固体電解質の両面にアノード電極とカソード電極を付けたセルを縦方向に多数積層したセルスタックが基本であり、このとき各セルは互いに近接して配置され、且つ燃料ガスと空気が混じり合わない様にセパレーター（インターコネクター）が各セル間に配置されると共に、電解

質膜やセルの周縁部とセパレーターはシール・固定される。また、電池セルの内部にマニホールドがある場合は、その周縁部でもシール・固定される。

【0003】

このセパレーターは、一般的に比重の大きい耐熱合金やセラミックで構成されており、かなり肉厚なシート状であるため相当の重量を有している。また、上記燃料電池の構成素材として用いられるセラミックシートは、相対的に軽量且つ薄肉であることが望まれている。更に、固体電解質型燃料電池の作動温度は800～1000℃程度と高温であるので、その構成素材には大きな積層荷重がかかると共に相当の熱ストレスを受ける。

【0004】

一方、ジルコニアシートの如きセラミックシートは硬質で曲げ方向の外力に対して脆弱であるので、固体電解質膜等の燃料電池用構成素材として使用されるセラミックシートの面内に凹凸、反り、ウネリ等があると、その個所に前記積層荷重や熱ストレスが集中してクラックや割れを起こし、発電性能が急激に低下してくる。

【0005】

そこで本発明者らは、燃料電池の固体電解質膜用等として用いられるセラミックシートの上記積層荷重や熱ストレスによるクラックや割れを低減し、燃料電池としての性能向上と寿命延長を期してかねてより研究を進めており、その研究の一環として、シートの反り量や最大ウネリ高さを所定値以下に抑えれば、上記クラックや割れの発生が可及的に抑えられることを確認し、先に提案した（特開平8-151270号、同8-51271号）。

【0006】

上記公開公報で提示したセラミックシートであれば、かなり大版のシートであっても相当の積層荷重と熱ストレスに耐えることから、燃料電池としての発電容量の大幅な増大が可能となり、燃料電池の工業的実用化に向けて極めて有効な技術として期待される。

【0007】

ところが本発明者らが更なる改良研究を進めるうち、下記の様な事実が次第に

明らかになってきた。即ち前記公開公報に開示した反りやウネリの小さいセラミックシートであっても、積載荷重や熱ストレスの程度によってはクラックや割れを生じることがあり、その原因は、セラミックグリーンシートを製品形状に打抜き加工する際のシート周縁部に形成されるバリが大きな影響を及ぼしていることが確認された。

【0008】

特に、セラミックシートを前記電解質膜などとして使用するに当たり、該シートの周縁はセパレーター等と共にシール・固定され強固に拘束されているので、該周縁部に大きなバリが存在すると、シール・固定の際に当該個所に局部的な内部応力が生じ、稼動時に積載荷重や熱ストレスを受けると当該個所にクラックや割れが発生し易くなる。

【0009】

ところでセラミックシートの一般的な製法は、セラミック原料粉末と有機質バインダーおよび分散媒からなるスラリーを、ドクターブレード法、カレンダー法、押出し法等によってシート状に成形し、これを乾燥し分散媒を揮発させてグリーンシートを得、これを所定形状に打抜き加工してから焼成し、有機質バインダーを分解除去すると共にセラミックス粉末を相互に焼結させる方法であるが、特に打抜き加工の際にグリーンシートの周縁に生じるバリが最終のセラミックシートにも実質的にそのまま残存して製品欠陥になるものと考えられる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、特に平板状固体電解質型燃料電池に用いられる構成素材の如く、周縁部を拘束した状態で大きな積層荷重や熱ストレスを受ける様なセラミックシートを対象として、大きな積層荷重や熱ストレスを受けたときでも、クラックや割れを生じ難いセラミックシートとその製法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決することのできた本発明にかかるセラミックシートとは、レー

レーザー光学式三次元形状測定装置を使用し、シート面にレーザー光を照射してその反射光を三次元形状解析することにより求められるシート周縁部のバリ高さが $\pm 100 \mu\text{m}$ 以下であるところに要旨を有している。このバリ高さは、シートの周縁端部とその内側 3 mm までの間でのシートの最高点と最低点の高さの差であり、+ はレーザー光を照射される面側に発生したバリであり、- はその反対側にバリが発生していることを表わしている。

【0012】

また本発明の他の構成は、上記セラミックシートを工業的に効率よく製造することのできる方法を特定するもので、セラミックグリーンシートを、該シート面に対して略垂直方向に打抜く打抜工程と、打抜かれたシートを焼成する焼成工程を含み、上記打抜工程では、刃先角度(θ)、製品となるシート側の面と刃先を通る中心線(X)との角度(θ_1)、および残部シート側の面と刃先を通る中心線(X)との角度(θ_2)の関係が、

$$20^\circ \leq \theta = \theta_1 + \theta_2 \leq 70^\circ \text{ で、且つ } \theta_1 \leq \theta_2$$

を満たす打抜き刃を使用し、打抜き面を弾性高分子材で付勢した状態で打抜き刃の進退を行なうところに要旨が存在する。

【0013】

そして得られるセラミックシートは、シート周縁部のバリ高さが小さくなり、前述した様な応力の局部集中によるクラックや割れを生じ難いので、平板状固体電解質型燃料電池に用いられるセラミックシートとして極めて有用である。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明者らは前述した様な解決課題の下で、特に平板状固体電解質型燃料電池の構成素材として用いられるセラミックシートについて、周縁の固定部あるいは内部で生じるクラックや割れを低減して燃料電池の性能向上を図ると共に寿命延長を増進すべく、色々の角度から研究を進めてきた。

【0015】

その結果、前述の如くシール・固定される周辺拘束部に生じるクラックや割れは、セラミックシート周縁部のバリ高さに大きく影響され、該バリ高さを ± 10

0 μ m以下に抑えてやれば、周縁部のバリに由来するクラックや割れが可及的に防止されることを確認し、上記本発明に想到したものである。

【0016】

これは、先に説明した如く燃料電池に使用する際にシール・固定によりシート周縁部は強固に拘束されるので、周縁部の僅かな高さのバリに応力が集中し、クラックや割れに直結するためであり、この様なところから本発明では、特にシート周縁部のバリ高さを「 $\pm 100 \mu$ m以下」と厳密に規定している。該バリ高さの規定により、周縁部を固定した状態で積層荷重や熱ストレスを受けた時の応力集中によるクラックや割れの発生を可及的に抑えることができ、燃料電池の構成素材として用いたときに、その性能向上と寿命を大幅に増進することが可能となる。

【0017】

なお上記周縁部のバリ高さを「 $\pm 100 \mu$ m以下」と定めたのは、実際の使用条件を加味した下記の実験条件で、シートに生じるクラックや割れの発生頻度を抑えることのできる要件として定めた。すなわち評価実験では、バリ高さの異なる様々の供試シートについて、燃料電池の構成素材に用いた時に受ける通常の積層荷重である0.1～0.5 kg/cm²を負荷した状態で、室温から1000℃まで10時間で昇温し、1000℃で1時間保持してから室温にまで降温する操作を10回繰り返す、クラックおよび割れの発生頻度が少ないものを良好と評価し、バリの許容限界を上記の様に定めた。

【0018】

クラックや割れを抑えるうえでより好ましいシート周縁のバリ高さは $\pm 50 \mu$ m以下、更に好ましくは $\pm 20 \mu$ m以下、更に好ましくは $\pm 10 \mu$ m以下、特に好ましくは $\pm 5 \mu$ m以下である。

【0019】

上記バリ高さは、例えばレーザー光学式三次元形状測定装置を使用し、シート面にレーザー光を照射してその反射光を三次元形状解析することによって求めることができる。即ちレーザー光学式三次元形状測定装置とは、被測定対象となるセラミックシート面にレーザー光を照射してシート面でフォーカスを結び、その

反射光をフォトダイオード上に均等に結像させるとき、シート面が変位に対し像に不均等が生じると、即座にこれを解消する信号を発して対物レンズの焦点を常にシート面に合う様にレンズが制御される構造を備えた非接触式の微小三次元形状解析装置であり、その移動量を検出することによって、被測定対象となるシート面の凹凸を非接触的に検出することができる。その分解能は通常 $1\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下のものが使用され、この様な装置を使用することによって、シート周縁部のバリ高さを正確に検知できる。

【0020】

ところで、シート周縁部のバリ高さが大きくなる原因は種々あるが、最大の原因は、通常ドクターブレードによって成形されるセラミックグリーンシートから、焼成時の収縮率（通常 $10\sim 30\%$ 程度）を加味して所定の寸法・形状に打抜き加工する際に生じるバリ、あるいは、打抜き加工時に生じた内部応力がグリーンシートに残ったままで焼成されることによって生じる周縁部のバリ、更には焼成時の不均一焼成（バインダー成分の熱分解による分解ガス発生速度の不均一）によるバリ等が挙げられる。

【0021】

従って、これら周縁部のバリを小さくするには、打抜き加工時に生じるバリ高さを可及的に小さくすると共に、該打抜き加工部に生じる内部応力を可及的に低減し、更には焼成時における熱分解ガスの放出速度をシート全面で均一化することが重要となる。

【0022】

ところで、上記の様なセラミックシートを製造する一般的な方法は、ドクターブレード等によって製造したグリーンシートを所定の形状に打抜き、打抜かれた該シートを焼成することによって製造されるが、上記本発明で定めるバリ高さを満たすセラミックシートを確保するには、まず打抜き工程を工夫することによってバリ高さを可及的に少なくすることが必要であり、そのためには、打抜き工程で、グリーンシートのシート面に対して略垂直方向に進退する打抜き刃を使用すると共に、該打抜き刃として、刃先角度(θ)、製品となるシート側の面と刃先を通る中心線(X)との角度(θ_1)、残部シート側の面と刃先を通る中心線(X)との角

度(θ_2)の関係が、

$$20^\circ \leq \theta = \theta_1 + \theta_2 \leq 70^\circ \text{ で、且つ } \theta_1 \leq \theta_2$$

を満たす打抜き刃を使用し、打抜き面を弾性高分子材で付勢した状態で打抜き刃の進退を行なう方法を採用することが望ましい。

【0023】

例えば図1～4は、本発明で使用する打抜き部材Aの構造とこれを用いた打抜き法を例示する概略断面説明図であり、刃型ホルダー1には、硬質部材2によって刃3が固定されると共に、硬質部材2の先端部側には軟質ゴム等からなるハネ出し板4が取り付けられ、刃3はハネ出し板4が圧縮変形しない限り該ハネ出し板4を貫通してその先端面から突出しない様に設けられている（図1参照）]。なお図示例では、打抜き時のグリーンシートの固定を一層確実にするため、該打抜き部材Aに対面して配置されるシート支持部材Bにおける硬質板5の上面にも弾性板6を積層した構造のものを示したが、弾性板6は必ずしも必要でない。そして、該支持部材B上に打抜き対象となるグリーンシートGを配置して打抜き作業が行なわれる。

【0024】

グリーンシートGの打抜きを行なうに当たっては、図1の状態から、シート支持部材B上に載置されたグリーンシートG面に向けてその略垂直方向から打抜き部材Aを相対的に接近させる。打抜き部材Aに設けられた刃3は、前述の如くハネ出し板4の前面から突出しない様に設けられているので、上記の様に打抜き部材AをグリーンシートGに接近させると、該シートGの上面は先ずハネ出し板4が当接し、グリーンシートGはハネ出し板4と弾性板6によって上下方向から挟持されることになる（図2参照）。

【0025】

その後さらに打抜き部材Aを降下させると、弾性材で構成されたハネ出し板4が圧縮変形して刃3がグリーンシートG方向に突出してくるが、同時にグリーンシートGは、ハネ出し板4の弾性変形に伴う弾発力と、下面側からは弾性板6による弾発力によって両面側から付勢されて支持・固定され、その状態で刃3の進出による打抜きが行われる（図3参照）。

【0026】

また刃3がグリーンシートGを貫通して打抜かれた後は、打抜き部材1を後退させて刃3をグリーンシートG打抜き部から退避させるが、この工程でも、刃3がグリーンシートGから引抜かれるまでは、ハネ出し板4および弾性板6の弾発力によって挟持固定状態が維持され、刃3が引抜かれた後で開放されることになる（図4参照：図中xは打抜き部を表わす）。

【0027】

即ち刃3の進退に伴う打抜きと引抜きは、グリーンシートGが弾発的に挟持固定された状態で行われるので、位置ズレによる打抜き寸法精度の低下が防止されるばかりでなく、バリの発生も可及的に抑えられる。

【0028】

更にここで使用される打抜き用の刃3は、図5に拡大して示す如く、製品となるシートG₁側の角度 θ_1 を残部シートG₂側の角度 θ_2 に対して同等もしくは鋭角に形成する。その結果、図5にも示す如く、打抜き加工時に生じるシート材を押しやる方向の力が、相対的に鈍角に形成された刃の θ_2 側に強く作用し、鋭角に形成した刃の θ_1 側へ押しやる方向の力は相対的に弱められ、結果的に θ_1 側にできるバリB₁は θ_2 側にできるバリB₂より小さくなる。しかも、製品となるシートG₁側は、残部シートG₂側よりもシート材料自体の移動量が少なく、打抜きによって生じる内部応力は製品シートG₁側の方が小さいので、これを焼成する際の内部応力に由来する変形も少なく、延いては製品シート内側に生じるウネリやディンプルの抑制にもつながってくる。

【0029】

即ちこの様な形状の打抜き刃3を使用すれば、製品となるシートG₁側に形成されるバ리를可及的に小さくし得るばかりでなく、焼成後のウネリやディンプルも可及的に小さくすることが可能となる。このとき刃3の肉厚(L)を、打抜きに要する強度を確保し得る限度で可及的に薄くし、好ましくは0.4～1.2mm、より好ましくは0.7～0.9mm程度の刃を使用すれば、バ리를更に小さくすることが可能となり、ひいては前述したシート周縁のバリ高さを、本発明で規定する±100μm以下、より好ましくは±50μm以下の要件を容易に満たす

ことが可能となる。

【 0 0 3 0 】

図 6 は本発明で使用する打抜き部材 A の変形例であり、ハネ出し板を刃 3 の進退位置に局所的に設けている以外は前記図 1 の例と本質的に変わらない。

【 0 0 3 1 】

上記説明からも明らかな様に、上記打抜き刃の構造を特定した理由は、要するに打抜き時に生じるシート素材の移動を残部シート G_2 方向主体とし、製品シート G_1 側へのシート素材の張出し量を低減すると共に内部応力を低減させるところにあり、 θ_1 、 θ_2 個々の絶対角度は特に制限されないが、製品シート側のバリ高さをより小さくすると共に、打抜き作業を円滑に行なう上でより好ましい製品シート G_1 側角度 θ_1 は $5 \sim 55^\circ$ 、特に好ましくは $10 \sim 35^\circ$ の範囲であり、残部シート G_2 側角度 θ_2 は $10 \sim 60^\circ$ 、より好ましくは $15 \sim 40^\circ$ の範囲であり、 θ_1 と θ_2 との合計の刃先角度は θ は $20 \sim 70^\circ$ の範囲、より好ましくは $30 \sim 60^\circ$ の範囲である。また刃 3 の刃先部 3_T は、図 5 に示す如く刃 3 の肉厚中心線に対して製品シート G_1 側に位置させておくことが望ましい。

【 0 0 3 2 】

また、ハネ出し板 4 あるいは弾性板 6 として使用する弾性素材の種類は、要は弾発力によって打抜き加工時のグリーンシートを固定できるものであればその材質は特に制限されず、例えば硬質スポンジ、コルク、ネオプレンゴム、ウレタンゴム、T 型ゴム、軟質塩化ビニルなど、弾性変形の可能な様々な素材を使用できるが、中でも特に好ましいのは硬質スポンジやウレタンゴムなどである。

【 0 0 3 3 】

打抜き装置の性能も、グリーンシートの肉厚やサイズ等によっても変わってくるので一律に規定することはできないが、通常は最大加圧力が $10 \sim 100$ トン程度で、プレススピードが $20 \sim 200$ s.p.m、より一般的には $50 \sim 100$ s.p.m 程度、打抜きストロークで $20 \sim 200$ mm、より一般的には $30 \sim 60$ mm 程度のものである。本発明を実施するに当たり、シート周縁のバリ高さをより低くする上では、プレス圧力を高く且つプレススピードを遅くすることが好ましいが、生産性や設備費も考慮して最適の条件を採用すればよい。

【0034】

上記方法によって所定の寸法・形状に打抜かれたグリーンシートは、次いで棚板上に載置して焼成されるが、該焼成工程でのバインダー成分の分解・焼失と焼結を均一に進めることは、焼成時におけるバリの発生を抑えるうえで重要となる。そして本発明者らが実験によって確認したところでは、グリーンシートの焼成を行なう際に、気孔率が15～85%、より好ましくは30～75%の範囲の多孔質シートにグリーンシートを挟み込んで焼成を行なえば、グリーンシート全面からの分解ガスの放出と焼結が均一に進行するので、焼成時に発生するバリを抑制できるものと考えられ、その結果として、バリ高さを安定して±100μm以下に低減し得ることが確認された。

【0035】

この時、グリーンシートを一枚ずつ多孔質シートに挟んで1枚ずつ焼成することも可能であるが、複数のグリーンシートを多孔質シートと交互に重ね合わせて同時に焼結する方法を採用すれば、焼結作業をより効率よく実施できるので有利である。また焼結工程で、最上層の多孔質シートの上に表面の平滑な重しを載せて焼成を行なえば、重しの効果も加わって一段と平滑でバリの小さなセラミックシートを得ることができるので好ましい。

【0036】

セラミックシートの素材となるセラミックとしては、ジルコニア、アルミナ、チタニア、窒化アルミニウム、ホウ珪酸ガラス、コーゼライト、ムライトなど様々の単独、混合もしくは複合酸化物が挙げられるが、本発明が特に有効に活用できる平板状固体電解質型燃料電池の固体電解質膜用として特に好ましいのはジルコニア系セラミックであり、具体的には、ジルコニアに MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO などのアルカリ土類金属酸化物、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 などの希土類金属酸化物、更には Sc_2O_3 、 Bi_2O_3 、 In_2O_3 などの安定化剤を1種もしくは2種以上含有するジルコニア系セラミックが挙げられ、その中には他の添加剤として SiO_2 、 Al_2O_3 、 Ge_2O_3 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 などが含まれていてもよい。

【0037】

その他、 CeO_2 または Bi_2O_3 に CaO 、 SrO 、 BaO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 PbO 、 WO_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 等の1種もしくは2種以上を添加したセリア系またはビスマス系、更には LaGdO_3 の如きガレート系の固体電解質膜も好ましいものとして例示される。

【0038】

また、アノード電極シートの構成素材としては、 Ni 、 Co 、 Fe 、あるいはこれらの酸化物等と、上記ジルコニア及び／又はセリアとのサーメット、更にはこれらに MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO などのアルカリ土類金属酸化物や MgAl_2O_4 などを添加したサーメットなどが、またカソード電極シートの構成素材としては、ペロブスカイト型結晶構造を有するランタン・マンガネート、ランタン・コバルテート、あるいはこれらのランタンを Ca 、 Sr などで一部置換し、もしくはマンガン Co 、 Fe 、 Cr などで一部置換し、更にはランタンとコバルトの一部を Ca 、 Sr 、 Co 、 Fe などで置換した複合酸化物などが例示される。

【0039】

なお、燃料電池の固体電解質膜用などとして使用されるセラミックシートにはより高度の熱的、機械的、電気的、化学的特性が要求されるので、こうした要求特性を満足させるには、2～12モル%、より好ましくは2.5～10モル%、更に好ましくは3～8モル%の酸化イットリウムで安定化された酸化ジルコニウム（正方晶及び／又は立方晶ジルコニア）がより好ましいものとして推奨される。

【0040】

また、該ジルコニアシートを特に燃料電池の固体電解質膜用として実用化する場合は、要求強度を満たしつつ電気抵抗を可及的に抑えるため、シート厚さを10 μm 以上、より好ましくは50 μm 以上で、500 μm 以下、より好ましくは300 μm 以下とするのが良い。

【0041】

またシートの形状としては、円形、楕円形、角形、R（アール）を持った角形など何れでもよく、これらのシート内に同様の円形、楕円形、角形、Rを持った角形などの穴を1つもしくは2つ以上有するものであってもよい。更にシートの面積は、 50 cm^2 以上、好ましくは 100 cm^2 以上である。なおこの面積とは、シート内に穴がある場合は、該穴の面積を含んだ外周縁の面積を意味する。

【0042】

これらセラミックシートの製法は特に制限されず、常法に従ってセラミック原料粉末と有機質もしくは無機質バインダーおよび分散媒（溶剤）、必要により分散剤や可塑剤などを含むスラリーを、ドクターブレード法、カレンダーロール法、押出し法等によって平滑なシート、例えばポリエステルシート上に適当な厚みで塗布し、乾燥して分散剤を揮発除去することによりグリーンシートを得、これを前述した様な方法で適当な大きさに打抜いた後、多孔質板に挟んで棚板上の多孔質セッターに載置し、 $1000\sim 1600^\circ\text{C}$ 程度の温度で2～5時間程度加熱焼成する方法が採用される。

【0043】

この時、出来上がりシートの表面均質性を高め、バリをより小さくするには、使用する原料粉末として平均粒径が $0.1\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で、且つできるだけ粒径の揃ったもの（粒度分布の小さなもの）、具体的には、該粉体の90体積%以上が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるものを使用することが望ましい。

【0044】

本発明で用いられるバインダーの種類にも格別の制限はなく、従来から知られた有機質もしくは無機質のバインダーを適宜選択して使用することができる。有機質バインダーとしては、例えばエチレン系共重合体、スチレン系共重合体、アクリレート系及びメタクリレート系共重合体、酢酸ビニル系共重合体、マレイン酸系共重合体、ビニルブチラール系樹脂、ビニルアセタール系樹脂、ビニルホルマール系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、ワックス類、エチルセルロース等のセルロース類等が例示される。

【0045】

これらの中でもグリーンシートの成形性や打抜き加工性、強度、焼成時の熱分解性等の点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の炭素数10以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート類、およびメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等の炭素数20以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレート類、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレート類、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアミノアルキルアクリレートまたはアミノアルキルメタクリレート類、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、モノイソプロピルマレートの如きマレイン酸半エステル等のカルボキシル基含有モノマーの少なくとも1種を重合または共重合させることによって得られる、数平均分子量が20,000~200,000、より好ましくは50,000~100,000の(メタ)アクリレート系共重合体が好ましいものとして推奨される。これらの有機質バインダーは、単独で使用し得る他、必要により2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。特に好ましいのはイソブチルメタクリレートおよび/または2-エチルヘキシルメタクリレートを60重量%以上含むモノマーの共重合体である。

【0046】

また無機質バインダーとしては、ジルコニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル等が単独で若しくは2種以上を混合して使用することができる。

【0047】

セラミック原料粉末とバインダーの使用比率は、前者100重量部に対して後者5~30重量部、より好ましくは10~20重量部の範囲が好適であり、バインダーの使用量が不足する場合は、グリーンシートの強度や柔軟性が不十分とな

り、逆に多過ぎる場合はスラリーの粘度調節が困難になるばかりでなく、焼成時のバインダー成分の分解放出が多く且つ激しくなって均質なシートが得られにくくなる。

【0048】

またグリーンシートの製造に使用される溶媒としては、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノール等のアルコール類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類等が適宜選択して使用される。これらの溶媒も単独で使用し得る他、2種以上を適宜混合して使用することができる。これら溶媒の使用量は、グリーンシート成形時におけるスラリーの粘度を加味して適当に調節するのがよく、好ましくはスラリー粘度が10～200ポイズ、より好ましくは10～50ポイズの範囲となる様に調整するのがよい。

【0049】

上記スラリーの調製に当たっては、セラミック原料粉末の解膠や分散を促進するため、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム等の高分子電解質、クエン酸、酒石酸等の有機酸、イソブチレンまたはスチレンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩あるいはアミン塩、ブタジエンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩等からなる分散剤；グリーンシートに柔軟性を付与するためのフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類、プロピレングリコール等のグリコール類やグリコールエーテル類からなる可塑剤など；更には界面活性剤や消泡剤などを必要に応じて添加することができる。

【0050】

かくして本発明によれば、セラミックシートの特に周縁部のバリ高さを±100μm以下に抑えることによって、平板状固体電解質型燃料電池用の固体電解質膜などの構成素材として優れた耐積層加重性と耐熱ストレス性を有し、稼動時のクラックや割れの発生を可及的に抑えて寿命を大幅に延長することができ、また

本発明の方法を採用すれば、その様な形状特性を備えたセラミックシートを生産性よく製造できる。

【0051】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0052】

実施例 1

市販の8モル%イットリア安定化ジルコニア粉末（第一稀元素社製商品名「HSY-8.0」）100重量部に対し、メタクリレート系共重合体からなるバインダー（分子量：30,000、ガラス転移温度：-8℃、固形分濃度：50重量%）30重量部、可塑剤としてジブチルフタレート2重量部、分散媒としてトルエン／イソプロピルアルコール（重量比＝3／2）の混合溶媒50重量部を、直径10mmのジルコニアボールが装入されたナイロンポットに入れ、約60rpmで40時間混練してスラリーを調製した。

【0053】

このスラリーを濃縮脱泡して粘度を30ポイズに調整し、最後に200メッシュのフィルターに通してからドクターブレード法によりPETフィルム上に塗工してグリーンシートを得た。

【0054】

このグリーンシートを、連続型打抜き機（坂本造機社製商品名「865B」）に刃型を取付けて、プレスストローク：40mm、プレススピード：80spmで135mm角に切断した。刃型は刃先形状が片切り刃（中山紙器材社製）で、刃先角度 θ が57.5°、 θ_1 が26.5°、 θ_2 が31°、形状が135mm角のニューカッター刃をベニヤ板に取付け、更にハネ出しスポンジとして硬質グリーンゴム（中山紙器材社製商品名「KSA-17」）を取付けたものである。

【0055】

得られたグリーンシートをアルミナ棚板上に載置し、1450℃で3時間焼成して、約100mm角、厚さ300 μ mの8モル%イットリア安定化ジルコニアシートを得た。

【0056】

実施例 2

上記実施例1で得たグリーンシートを、刃先角度 θ が43°、 θ_1 が21.5°、 θ_2 が21.5°で両刃（中山紙器材社製のPET用打抜き刃）からなる刃形を用いた以外は実施例1と同様にして、135mm角に切断した。

【0057】

このグリーンシートを、気孔率40%のアルミナからなるセパレーターで上下を交互に1枚ずつ挟む様にして計5枚のグリーンシート、計6枚のセパレーターを重ねてアルミナ棚板上に載置し、実施例1と同様に焼成して、約100mm角、厚さ300 μ mの8モル%イットリア安定化ジルコニアシートを得た。

【0058】

実施例 3

市販の3モル%イットリア安定化ジルコニア粉末（第一稀元素社製商品名「HSY-3.0」）を用いた以外は、前記実施例1と同様にしてグリーンシートを得た。このグリーンシートを、刃先角度 θ が30°、 θ_1 が15°、 θ_2 が15°で鏡面研磨した両刃からなる刃形を用いた以外は実施例と同様にして、外径約160mm、内径26mmのドーナツ型に切断した。

【0059】

このグリーンシート5枚を使用し、実施例2と同様にして計6枚のセパレーターと重ねてアルミナ棚板上に載置し、実施例2と同様に焼成して、外径約120mm、内径約20mm、厚さ100 μ mのドーナツ型3モル%イットリア安定化ジルコニアシートを得た。

【0060】

実施例 4

酸化ニッケル粉末（キシダ化学社製）60重量%と、8モル%イットリア安定化ジルコニア粉末（第一稀元素社製商品名「HSY-8.0」）40重量%との混合粉

末を用い、バインダーを 1 3 部とした以外は前記実施例 1 と同様に、ニッケル／ジルコニアグリーンシートを得た。

【0 0 6 1】

このグリーンシートを、実施例 1 で用いた刃に跳ね出しスポンジとしてオレンジゴム（中山紙器材社製商品名「orange」）を用いた以外は実施例 1 と同様に、1 7 5 mm 角に切断した。このグリーンシートを、気孔率 1 5 % のニッケルアルネートスピネルからなるセパレーターに上下を 1 枚ずつ挟むようにして 3 枚重ねでアルミナ棚板上に載置し、1 3 5 0 °C で 3 時間焼成して約 1 5 0 mm 角、厚さ 4 0 0 μm のニッケル／ジルコニアシートを得た。

【0 0 6 2】

実施例 5

アルミナ粉末（昭和電工社製商品名「AL-160SG」）に酸化マグネシウム 0 . 5 重量% を添加した粉体を用いて、実施例 1 と同様にアルミナグリーンシートを得た。

【0 0 6 3】

このグリーンシートを、刃先角度 θ が 5 1 °、 θ_1 が 2 5 . 5 °、 θ_2 が 2 5 . 5 ° の 2 段刃からなる刃型を用いた以外は実施例 1 と同様に、1 2 0 mm 角に切断した。このグリーンシートをアルミナ棚板上に載置し、1 5 7 5 °C で 3 時間焼成して約 1 0 0 mm 角、厚さ 6 3 0 μm のアルミナシートを得た。

【0 0 6 4】

比較例 1

実施例 1 で得たグリーンシートを 1 3 5 mm 角の金型で切断し、実施例 1 と同様に焼成することにより、約 1 0 0 mm 角、厚さ 3 0 0 μm のシートを得た。

【0 0 6 5】

比較例 2

実施例 1 で得たグリーンシートを、ハネ出し用のゴムを付けない他は実施例 1 と同じ刃型で切断し、実施例 1 と同様に焼成して約 1 0 0 mm 角、厚さ 3 0 0 μm のシートを得た。

【0066】

比較例 3

実施例 1 で得たグリーンシートを、刃先角度 θ が 66.5° 、 θ_1 が 35.5° 、 θ_2 が 31° の刃型を用いた以外は実施例 1 と同様にして切断し、更に実施例 2 と同様にして焼成することにより、約 100 mm 角、厚さ $300\text{ }\mu\text{m}$ のシートを得た。

【0067】

比較例 4

実施例 3 と同様にして得たグリーンシートを、刃先角度 θ が 23° 、 θ_1 が 11.5° 、 θ_2 が 11.5° の刃型を用いた以外は実施例 3 と同様にして切断し、更に実施例 3 と同様にして焼成することにより、外径約 120 mm 、内径約 20 mm 、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ のドーナツ状シートを得た。但し、この刃型を用いて 500 ショット切断をした後は、刃先が摩耗して切断し難くなった。該 500 ショット使用後の刃型を用いて切断し、同様に焼成を行なった。

【0068】

比較例 5

実施例 4 と同様にして得たグリーンシートを、刃先角度 θ が 71° 、 θ_1 が 35.5° 、 θ_2 が 35.5° の刃型を用いた以外は実施例 4 と同様にして切断し、更に実施例 4 と同様にして焼成することにより、約 150 mm 角、厚さ $400\text{ }\mu\text{m}$ のニッケル／ジルコニアシートを得た。

【0069】

比較例 6

実施例 5 と同様にして得たグリーンシートを、刃の厚さが 1.4 mm の刃型を使用した以外は実施例 5 と同様にして切断し、更に実施例 5 と同様にして焼成を行なって、約 100 mm 角、厚さ $630\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナシートを得た。

【0070】

評価試験例 1

前記実施例 1～5 および比較例 1～6 で得た各シートの外周縁端部とその内側 3 mm 、および実施例 3～4、比較例 4～5 で得たシートの内周縁端部とその内

側 3 mm の表面形状を、レーザー光学式被接触 3 次元形状測定装置（UBM 社製商品名「UBC-14 型」マイクロフォーカス エキスパート）を用いて測定した。主な仕様は、光源は半導体レーザー（780 nm）、スポット系 1 μ m、垂直分離能 0.01 μ m であり、0.1 mm のピッチでバリ高さを測定した。

【0071】

評価試験例 2

アルミナ敷板の上に表面が平滑で平行度を保った 2 枚のアルミナ板（ニッ卡特社製商品名「SSA-S」）に各シートを挟んだ状態で載置し、その上にシートを面積当たりの荷重が 0.1 kgf/cm² と 0.5 kgf/cm² になる様に棚板状のアルミナを重しとして置いた。

【0072】

この状態で室温から 1000℃ まで 10 時間かけて昇温し、1000℃ で 1 時間保持してから室温にまで降温する操作を繰り返して、クラック・割れの発生状況を目視とカラーチェックにより観察した。

【0073】

評価試験 1, 2 の結果を表 1 に併記する。

【0074】

【表 1】

	最大バリ高さ(μm)		耐荷重試験(1000°C)	
	外周縁	内周縁	0.1kgf/cm ²	0.5kgf/cm ²
実施例 1	27		10回繰り返し: 割れ無し	10回繰り返し: 割れ無し
実施例 2	18		10回繰り返し: 割れ無し	10回繰り返し: 割れ無し
実施例 3	1	3	10回繰り返し: 割れ無し	10回繰り返し: 割れ無し
実施例 4	3		10回繰り返し: 割れ無し	10回繰り返し: 割れ無し
実施例 5	68		10回繰り返し: 割れ無し	10回繰り返し: 割れ無し
比較例 1	127		8回繰り返し: 割れ発生	5回繰り返し: 割れ発生
比較例 2	181		5回繰り返し: 割れ発生	3回繰り返し: 割れ発生
比較例 3	118		10回繰り返し: 割れ発生	6回繰り返し: 割れ発生
比較例 4	-5 500ショット後	-14 500ショット後	10回繰り返し: 割れ無し	10回繰り返し: 割れ発生
比較例 5	-156 139	-214	4回繰り返し: 割れ発生	1回繰り返し: 割れ発生
比較例 6	205		6回繰り返し: 割れ発生	4回繰り返し: 割れ発生
			7回繰り返し: 割れ発生	6回繰り返し: 割れ発生

【0075】

【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、セラミックシートの特に周縁部のバリ高

さを特定することによって、平板状固体電解質型燃料電池用の固体電解質膜等の構成素材に求められる優れた積層加重性と耐熱ストレス性を有し、稼動時のクラックや割れの発生を可及的に抑えることができ、その結果として、例えば高性能で且つ耐久寿命の大幅に改善された燃料電池などを提供できる。しかも本発明の方法によれば、その様な形状特性を備えたセラミックシートを工業的に効率よく製造し得ることになった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明で採用される打抜き装置の構成と打抜き加工例を示す概略断面説明図である。

【図 2】

本発明で採用される打抜き装置の構成と打抜き加工例を示す概略断面説明図である。

【図 3】

本発明で採用される打抜き装置の構成と打抜き加工例を示す概略断面説明図である。

【図 4】

本発明で採用される打抜き装置の構成と打抜き加工例を示す概略断面説明図である。

【図 5】

本発明で採用される打抜き刃と打抜き状況を示す断面拡大説明図である。

【図 6】

本発明で採用される打抜き装置の他の例を示す断面説明図である。

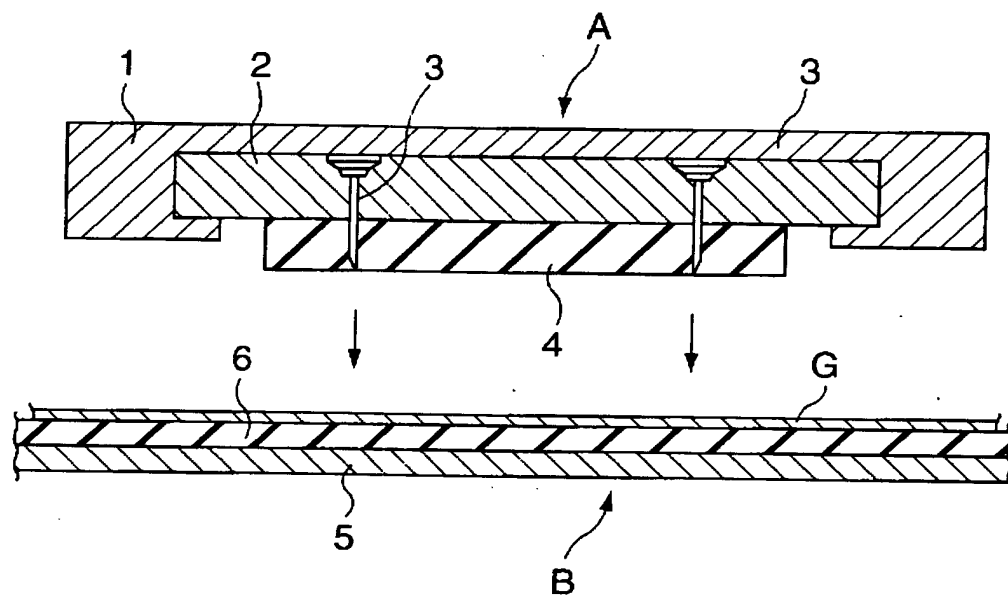
【符号の説明】

- 1 刃型ホルダー
- 2 硬質部材
- 3 刃
- 3_T 刃先
- 4 ハネ出し板

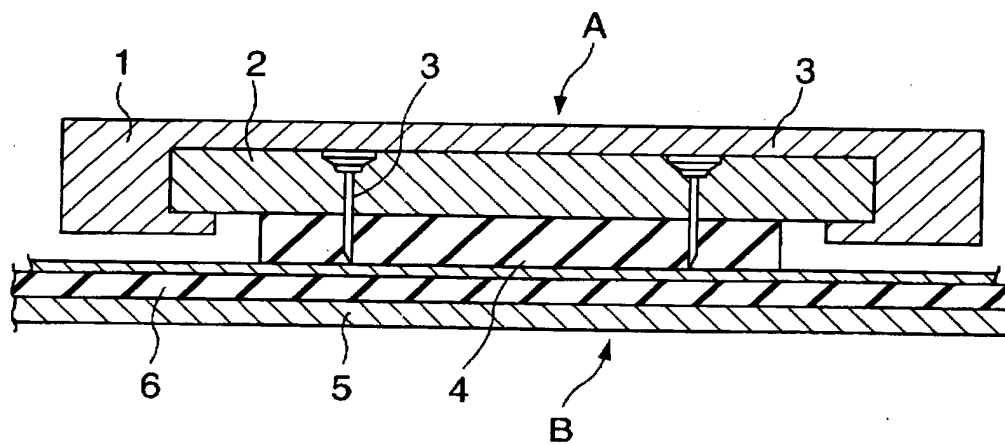
- 5 硬質板
- 6 弾性板
- A 打抜き部材
- B シート支持部材
- G グリーンシート
- L 刃の厚さ
- X 刃先を通る中心線

【書類名】 図面

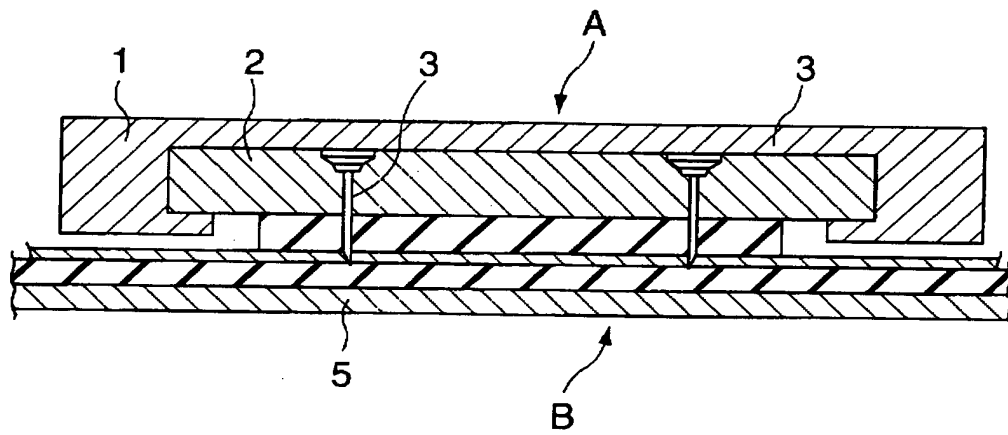
【図 1】



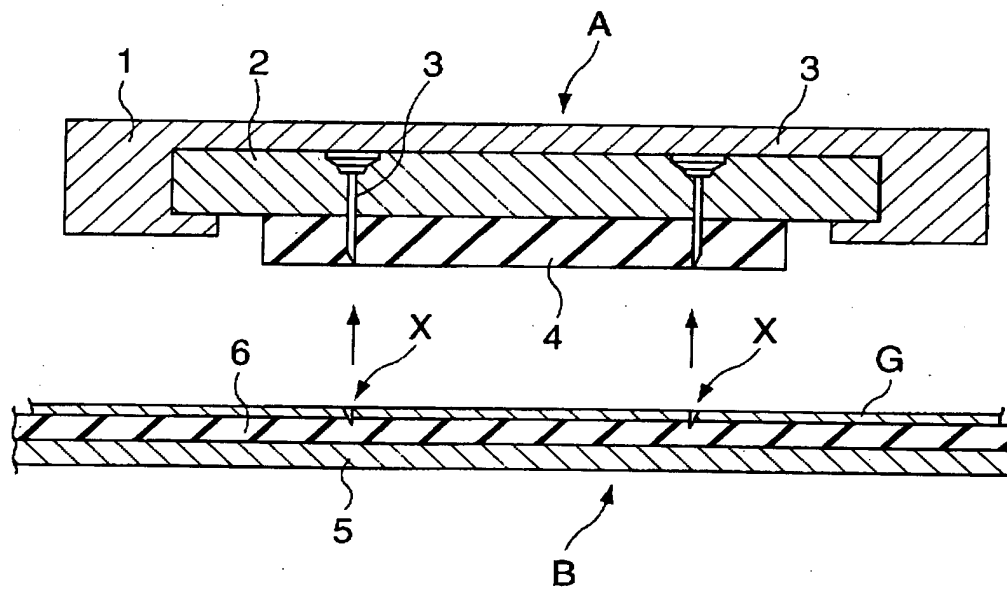
【図 2】



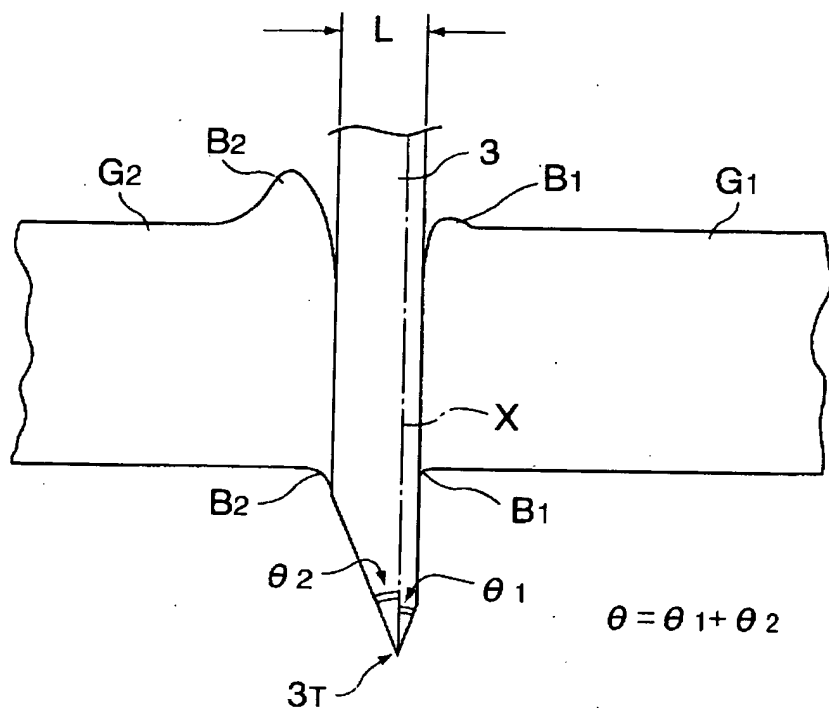
【図 3】



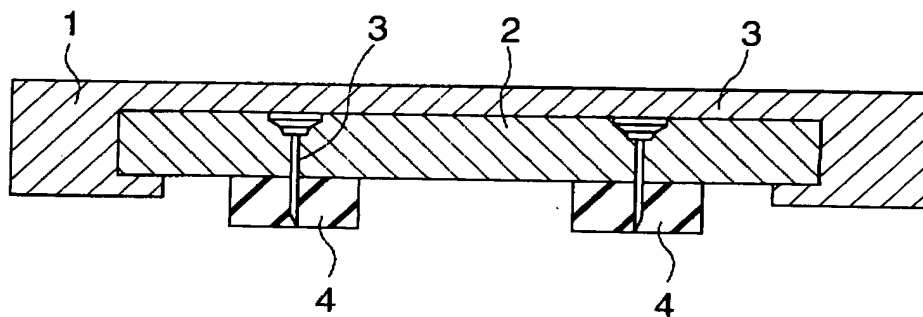
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 平板状固体電解質型燃料電池用の電解質膜の如く、周縁部を拘束した状態で大きな積層荷重や熱ストレスを受ける様なセラミックシートを対象として、大きな積層荷重や熱ストレスを受けたときでも、クラックや割れを生じ難いセラミックシートとその製法を提供すること。

【解決手段】 レーザー光学式三次元形状測定装置を使用し、シート面にレーザー光を照射してその反射光を三次元形状解析することにより求められるシート周縁部のバリ高さが $\pm 100 \mu\text{m}$ 以下である、積層加重と熱ストレスに対する耐クラック性と耐割れ性に優れたセラミックシートとその製法を開示する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日	1991年 6月11日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名	株式会社日本触媒